

DERWENT-ACC-NO: 2002-219857

DERWENT-WEEK: 200228

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Transparent electrical conductive
film used in electrode
of solar battery, includes
transparent conductive coating
layer containing indium/tin oxide
formed covering
substrate and convex-shaped portion

PRIORITY-DATA: 1999JP-0359290 (December 17, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

/ **JP 2001176334 A** June 29, 2001 N/A
006 H01B 005/14

INT-CL (IPC): C23C014/08, H01B005/14 , H01L029/43 ,
H01L031/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001176334A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The alkoxide solution containing indium/tin oxide is adhered onto substrate (8) in form of droplets. A transparent convex-shaped portion (9) is formed by performing heat processing and hydration of adhered droplets. A transparent conductive coating layer containing indium/tin oxide is formed covering the substrate and convex-shaped portion by performing physical vapor deposition.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for transparent electrical conductive film manufacturing method.

USE - Transparent electrical conductive film used in electrode of solar battery.

ADVANTAGE - As concavo-convex structure can be formed on substrate, a high transmittance in low temperature region below 150 deg. C is obtained in low resistance. Obtains big short circuit current. The photoelectric conversion efficiency is improved, remarkably.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the sectional view of transparent electrical conductive film.

Substrate 8

Convex-shaped portion 9

PAT-NO: JP02001176334A

DOCUMENT-IDENTIFIER: **JP 2001176334 A**

TITLE: TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND ITS
MANUFACTURING METHOD

PUBN-DATE: June 29, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YAMASHITA, NOBUKI	N/A
YONEKURA, YOSHIMICHI	N/A
MORITA, SHOJI	N/A
TAKANO, AKIMI	N/A

INT-CL (IPC): H01B005/14, C23C014/08 , H01L029/43 ,
H01L031/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a transparent conductive film that has an unevenness in a surface thereof that allows the employment of heat treatment in low- temperature regions free of heat-caused deterioration of other layers and its manufacturing method.

SOLUTION: A transparent conductive film having an unevenness on a surface thereof, comprising a transparent conductive convex sections 9, 12 formed by placing drops of alcoxide solution containing a composite oxide of indium oxide and tin oxide on a substrate 8 or transparent conductive layer 11 and performing conducting heat treatment and hydrotreatment on the drops and a transparent conductive coated layers 10, 13 consisting of a

composite oxide of
indium oxide and tin oxide are formed by lamination through
the use of a
physical vapor deposition method so that the composite
oxide covers the
transparent conductive convex section and the substrate or
the transparent
conductive layer.

COPYRIGHT: (C)2001, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-176334

(P2001-176334A)

(43) 公開日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

キーワード(参考)

H 0 1 B 5/14

H 0 1 B 5/14

A 4 K 0 2 9

C 2 3 C 14/08

C 2 3 C 14/08

D 4 M 1 0 4

H 0 1 L 29/43

H 0 1 L 29/46

Z 5 F 0 5 1

31/04

31/04

M 5 G 3 0 7

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平11-359290

(71) 出願人 000006208

三菱重工株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(22) 出願日

平成11年12月17日 (1999.12.17)

(72) 発明者 山下 信樹

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工株式会社基盤技術研究所内

(72) 発明者 米倉 義道

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工株式会社基盤技術研究所内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外4名)

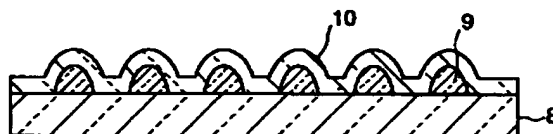
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 他層の熱劣化を生じない低温度域での熱処理を採用することができる表面に凹凸を持つ透明導電膜及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 表面に凹凸を持つ透明導電膜であって、酸化インジウム・酸化錫複合酸化物を含むアルコキシド溶液の液滴を基板8または透明導電層11の上に付着させ、該付着液滴を熱処理し加水処理することにより形成された透明導電性凸部9、12と、この透明導電性凸部および前記基板または前記透明導電層を覆うように物理的蒸着法を用いて積層形成された酸化インジウム・酸化錫複合酸化物からなる透明導電性被覆層10、13と、を具備する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に凹凸を持つ透明導電膜であって、酸化インジウム・酸化錫複合酸化物を含むアルコキシド溶液の液滴を基板または透明導電層の上に付着させ、該付着液滴を熱処理し加水処理することにより形成された透明導電性凸部と、この透明導電性凸部および前記基板または前記透明導電層を覆うように物理的蒸着法を用いて積層形成された酸化インジウム・酸化錫複合酸化物からなる透明導電性被覆層と、を具備することを特徴とする透明導電膜。

【請求項2】 前記透明導電性凸部は、直径0.05〜200 μ mの円に内接する大きさの擬似半球状であることを特徴とする請求項1記載の透明導電膜。

【請求項3】 前記透明導電性凸部を形成するための熱処理温度は100〜150 $^{\circ}$ Cの範囲であることを特徴とする請求項1記載の透明導電膜。

【請求項4】 前記液滴が付着される透明導電層は、物理的蒸着法を用いて基板上に積層形成されていることを特徴とする請求項1記載の透明導電膜。

【請求項5】 表面に凹凸を持つ透明導電膜の製造方法 20 において、

酸化インジウム・酸化錫複合酸化物を含むアルコキシド溶液の液滴を基板または透明導電層上に付着させる工程と、

前記付着液滴を熱処理し加水処理することにより硬化させ、透明導電性凸部を形成する工程と、

前記透明導電性凸部の上に物理的蒸着法により透明導電層を積層形成する工程と、を具備することを特徴とする透明導電膜の製造方法。

【請求項6】 前記透明導電性凸部を形成する工程で 30 は、スプレイノズルを用いて酸化インジウム・酸化錫複合酸化物を含むアルコキシド溶液を基板または透明導電層の上に噴霧するか、又は酸化インジウム・酸化錫複合酸化物を含む金属アルコキシド溶液に超音波を印可して霧状の液滴を発生させ、これを基板または透明導電層の上に供給することを特徴とする請求項5記載の透明導電膜の製造方法。

【請求項7】 前記透明導電性凸部を形成する工程では、100〜150 $^{\circ}$ Cの温度域に付着液滴を加熱することを特徴とする請求項5記載の透明導電膜の製造方法。 40

【請求項8】 前記液滴が付着される透明導電層は、物理的蒸着法を用いて基板上に積層形成されることを特徴とする請求項5記載の透明導電膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明導電膜及びその製造方法に係り、特に太陽電池用の透明導電膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】透明導電膜は、例えばアモルファス・シ 50

リコン（以下、a-Siと記す）膜を発電層とする太陽電池の電極に用いられる。図1にa-Si太陽電池の構造の一例を示す。太陽電池は、ガラス基板1と、ガラス基板1の上に表面透明電極として酸化錫（以下SnO₂と記す）からなる透明導電膜2と、その一部の上に積層されたa-Si層3と、さらにその上に裏面透明電極として積層された酸化インジウム・酸化錫複合酸化物（以下、ITOと記す）からなる透明導電膜4と、さらにその上に積層されたアルミニウム電極膜5と、別に透明導電膜2の上に集電電極として形成されたアルミニウム電極6とを備えている。光7は基板1および透明導電膜2を通してa-Si層3に入射し、ここで光起電力を生じる。透明導電膜2は、公知の熱化学的蒸着法により形成され、その厚みは約1 μ mであり、その表面には0.1 μ m以下の凹凸が形成されている。この凹凸は光起電力の増大つまり発電効率向上に大きく寄与する。この理由は、第一に、ガラス側から入射した光は透明導電膜2、a-Si層3の界面での凹凸により反射され難くなり、a-Si層3中に有効に取り込まれるということ、第二に、透明導電膜4とアルミニウム電極膜界面で反射された光は透明導電膜2、a-Si層3界面へ戻されるが、その際の入射角が大きくなるので、全反射され外へ行かない割合が増加することにある。ここで、透明導電膜4も透明導電膜2と同様に表面に凹凸を形成すると、入射光が全反射されて外へ行かない割合が増加し、より発電効率向上につながる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】このITOからなる表面に凹凸を持つ透明導電膜4を製造する方法には真空蒸着法等が用いられている。しかし、真空蒸着法では表面に凹凸を有する構造の透明導電膜4は製造可能であるが、350 $^{\circ}$ C以上に基材を加熱する必要がある。この350 $^{\circ}$ C以上の温度域での熱処理を用いてa-Si層3上に透明導電膜4を形成すると、発電層のa-Si層3が結晶化したり、ドーピングした不純物の拡散により発電効率が大幅に低下するなどの不都合を生じる。このため、a-Si層3の結晶化やドーピングした不純物の拡散が起こらない約150 $^{\circ}$ C以下での基板温度で表面に凹凸構造を持ち、尚且つ高透過率を示し、低抵抗のITOからなる透明導電膜及びその製造方法が求められている。

【0004】本発明は上記課題を解決するためになされたものであって、他層の熱劣化を招くことのない低温域での熱処理を採用することができる表面に凹凸を持つ透明導電膜及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明に係る透明導電膜は、表面に凹凸を持つ透明導電膜であって、酸化インジウム・酸化錫複合酸化物を含むアルコキシド溶液の液滴

を基板または透明導電層の上に付着させ、該付着液滴を熱処理し加水処理することにより形成された透明導電性凸部と、この透明導電性凸部および前記基板または前記透明導電層を覆うように物理的蒸着法を用いて積層形成された酸化インジウム・酸化錫複合酸化物からなる透明導電性被覆層と、を具備することを特徴とする。

【0006】この場合に、上記の透明導電性凸部は直径0.05~200 μ mの円に内接する大きさの擬半球状をなしていることが望ましい。図4および図8に示すように、透明導電性凸部となる液滴の直径が0.05~200 μ mの範囲では太陽電池性能の評価の指標とする短絡電流 I_{sc} が高く、かつ安定するからである。このような透明導電性凸部は、例えば図3の(a)および図7の(a)に示すように液滴を付着させたものを熱処理し加水処理することにより、図2および図6に示すような擬半球状の形状となる。

【0007】透明導電性凸部を形成するための熱処理温度は100~150 $^{\circ}$ Cの範囲とすることが好ましい。熱処理温度が100 $^{\circ}$ Cを下回るとゲル化(硬化)反応が進行又は促進されなくなるので、熱処理温度の下限値を100 $^{\circ}$ Cとした。一方、熱処理温度が150 $^{\circ}$ Cを超えるとa-Si発電層が熱劣化(結晶化)するで、熱処理温度の上限値を150 $^{\circ}$ Cとした。このような低温度域の熱処理によりa-Si発電層の熱劣化やドーピング不純物の拡散を実質的に生じることなく、金属アルコキシドからなるゾル溶液がゲル化(硬化)し、付着液滴が所望の強度を有するようになり、これが透明導電性凸部となる。さらに透明導電性凸部の上に透明導電性被覆層を被覆形成すると、その表面が凹凸になり、ここで入射光が全反射されることにより高い発電効率を得られるようになる。

【0008】なお、熱処理の加熱保持時間は5~30分間とすることが望ましい。加熱保持時間が5分間未満ではゲル化(硬化)反応が不十分になる一方で、加熱保持時間が30分間を超えるとゲル化(硬化)反応がそれ以上進行せず、効果が飽和してしまい不経済となるからである。

【0009】なお、加水処理は大気中に含まれる湿分と金属アルコキシドが反応するので、通常は加湿器などを用いる特別の処理をする必要はない。

【0010】本発明に係る透明導電膜の製造方法は、表面に凹凸を持つ透明導電膜の製造方法において、酸化インジウム・酸化錫複合酸化物を含むアルコキシド溶液の液滴を基板または透明導電層上に付着させる工程と、前記付着液滴を熱処理し加水処理することにより硬化させ、透明導電性凸部を形成する工程と、前記透明導電性凸部の上に物理的蒸着法により透明導電層を積層形成する工程と、を具備することを特徴とする。

【0011】上記の透明導電性凸部を形成する工程では、スプレイノズルを用いて酸化インジウム・酸化錫複

合酸化物を含むアルコキシド溶液を基板または透明導電層の上に噴霧するか、又は酸化インジウム・酸化錫複合酸化物を含むアルコキシド溶液に超音波を印可して霧状の液滴を発生させ、これを基板または透明導電層の上に供給することが望ましい。

【0012】なお、液滴が付着される透明導電層は、物理的蒸着法(Physical vapor deposition: 以下PVD法と略す)を用いて基板上に積層形成することができる。PVD法は、真空中で原材料を加熱またはイオン照射することによりはじき出し(スパッタリング)により蒸気またはスパッタ粒子とし、これらを基板上に堆積させる方法である。例えば、処理室内に基板をセットし、 $2 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5}$ Torrの範囲となるまで処理室内を予備排気し、処理室内の基板を30~150 $^{\circ}$ Cの温度域に加熱する。そして、処理室内にアルゴンガスのような放電ガスを導入し、処理室の内圧が $2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$ Torrの範囲となるように圧力制御する。この圧力範囲を外れると処理室内での放電が不安定となるからである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、添付の図面を参照しながら本発明の種々の好ましい実施の形態について説明する。

【0014】(第1の実施形態)図2~図5を参照しながら本発明の第1の実施形態について説明する。

【0015】先ず、無アルカリガラス板からなる基板8に向けてスプレイノズルから酸化インジウム・酸化錫複合酸化物を含むアルコキシド溶液を噴霧し、基板8の表面に液滴を付着させる。この噴霧法により生成される液滴の粒径にはばらつきがあるが、0.05~200 μ mの粒度分布となるように、ノズルの液吐出口径を調整するとともに、液の吐出圧力が制御される。なお、スプレイノズルから噴霧する方法の代わりとして、超音波噴霧法を用いても同様の液滴を基板上に付着させることができる。噴霧法による液滴の付着操作は室温大気圧下で行なった。

【0016】次に、基板8を約120 $^{\circ}$ Cの温度で約30分間加熱保持した後、これを室温まで放置し、大気中の湿分と金属アルコキシドとを反応させ、基板8上に付着した液滴を硬化(ゲル化)させる。これにより図3の(a)に示す半球状構造を持つ多数のITO凸部9が基板8上に形成される。

【0017】次に、その上にITO被覆層10を形成する具体的方法について説明する。

【0018】PVD成膜には、例えば特願平11-233996号の出願明細書・図面に記載のスパッタ装置を用いる。上記の半球状構造を持つITO9を形成した基板8を、真空容器内の基板電極に設置し、 2×10^{-6} Torr以下に予備排気する。また、ヒータにより基板8を約150 $^{\circ}$ Cに加熱する。そして、ガス導入口よりアルゴンガス、もしくはアルゴン・酸素混合ガスを導入す

る。このとき圧力を約 5×10^{-3} Torrに調整する。

【0019】次に、整合器を介して高周波電源より高周波電力を基板電極に対向したITOターゲットを接着したターゲットホルダーに印加する。放電が発生し、生成したアルゴンイオンがターゲット表面に衝突し、ターゲット表面より膜材料からなるスパッタ粒子が飛び出し、半球状構造を持つITO9および基板8上に堆積し、ITO被覆層10が形成される。膜厚は50nm~1 μ mであり、このようにして得られたITO被覆層10の抵抗率は $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、全光線透過率は82%となり、従来の透明導電膜と同等であることが確認された。

【0020】図3の(a)は、上述したようにして形成した本発明による透明導電膜の光学顕微鏡による顕微鏡写真を示すものであり、半球状構造を持つITOが多数形成され凹凸形状を示していることが判明した。これに対して図3の(b)は、半球状構造を持つITOを形成せず、直接PVD法によりITO膜を作製した透明導電膜の光学顕微鏡による顕微鏡写真を示すものであり、表面は平滑で凹凸形状が現れていない。

【0021】図4は、横軸に付着液滴の直径(μ m)をとり、縦軸に短絡電流 I_{sc} (相対強度)をとって、第1の実施形態に係る透明導電膜における液滴直径(透明導電性凸部9の直径)と短絡電流との関係を示す特性線図である。図に示すように、透明導電性凸部となる液滴の直径が0.05~200 μ mの範囲では太陽電池性能の評価の指標とする短絡電流 I_{sc} が高く、かつ安定することが判明した。

【0022】図5は本発明による透明導電膜と従来の透明導電膜を備える太陽電池の短絡電流の比較を示すグラフである。太陽電池の構成は図1に示す通りとし、図1において透明導電膜4を上述した本発明の第1の実施例による製造方法により形成した太陽電池である。比較例として従来の手法で作製した透明導電膜を用いた太陽電池の短絡電流を1とすると、本発明による透明導電膜を用いた太陽電池の短絡電流は1.4と大幅に増加しており、大きな光電変換効率を有していることが判明した。また、半球状構造を持つITO凸部9の大きさが、直径0.05 μ m未満、200 μ mを超える円に内接する形状となると、この短絡電流向上の効果は表れない。

【0023】(第2の実施形態)次に図6~図9を参照しながら本発明の第2の実施形態について説明する。

【0024】まず、基板8上にITO膜11を作製する具体的作製法は次の通りである。

【0025】PVD法として上記の第1実施形態と同じスパッタ装置を用いた。無アルカリガラス等からなる基板8を、真空容器内の基板電極に設置し、 2×10^{-6} Torr以下に予備排気する。またヒータにより、基板8を150℃に加熱する。そして、ガス導入口よりアルゴンガス、もしくはアルゴン・酸素混合ガスを導入する。

この時圧力は 5×10^{-3} Torrに調整する。次に整合器を介して、高周波電源より高周波電力を、基板電極に対向したITOターゲットを接着したターゲットホルダーに印加すると、放電が発生し、生成したアルゴンイオンがターゲット表面に衝突し、ターゲット表面より膜材料からなるスパッタ粒子が飛び出し、基板8に堆積しITO膜11が形成する。膜厚は50nm~1 μ mである。

【0026】次に半球状構造を持つITO12の具体的な作製法は次の通りである。

【0027】酸化インジウム・酸化錫複合酸化物を含むアルコキシド溶液等をノズルを用いたスプレー法により液滴とし、ITO膜11上に付着させる。次に、120℃で30分熱処理し、半球状構造を持つITO12を形成する。また、ここで液滴の発生法としては、超音波噴霧等を用いても同等の形状のITOを形成することができ。

【0028】次に、その上にITO膜13を作製する具体的作製法は次の通りである。

【0029】PVD法としては、ITO膜11を作製したと同じ、スパッタ法を用いる。上記のITO膜11上に半球状構造を持つITO12を形成した基板8を、真空容器内の基板電極に設置し、スパッタ法により、半球状構造を持つITO12、ITO膜11上にITO膜13を形成する。膜厚は50nm~1 μ mであり、このようにして得られたITOの抵抗率は $4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、全光線透過率81%と従来作られているものと同等である。

【0030】図7の(a)は上述したようにして形成した本発明による透明導電膜の光学顕微鏡による顕微鏡写真を示すもので、半球状構造を持つITOが多数形成され凹凸形状を示していることがわかる。これに対して図7の(b)は半球状構造を持つITOを形成せず、直接PVD法によりITO膜を作製した透明導電膜の光学顕微鏡による顕微鏡写真を示すもので、表面は平滑で凹凸形状は現れていない。

【0031】図8は、横軸に付着液滴の直径(μ m)をとり、縦軸に短絡電流 I_{sc} (相対強度)をとって、第2の実施形態に係る透明導電膜における液滴直径(透明導電性凸部9の直径)と短絡電流との関係を示す特性線図である。図に示すように、透明導電性凸部となる液滴の直径が0.05~200 μ mの範囲では太陽電池性能の評価の指標とする短絡電流 I_{sc} が高く、かつ安定することが判明した。

【0032】図9は本発明による透明導電膜と従来の透明導電膜を備える太陽電池の短絡電流の比較を示すグラフである。太陽電池の構成は図1に示す通りとし、図1において透明導電膜4を上述した本発明の第1の実施例による製造方法により形成した太陽電池である。比較例とし半球状構造を持つITOを形成しない手法で作製し

た透明導電膜を用いた太陽電池の短絡電流を1とすると、本発明による透明導電膜を用いた太陽電池の短絡電流は1.5と大幅に増加しており、大きな光電変換効率を有している。また、半球状構造を持つITOの大きさが、直径0.5 μm 未満、200 μm を超える円に内接する形状となると、この短絡電流向上の効果は表れない。

【0033】

【発明の効果】本発明の透明導電膜は、約150℃以下の低温度域で基板上に凹凸構造を形成することができ、高透過率であり、低抵抗である。本発明の透明導電膜を用いた太陽電池によれば、大きな短絡電流が得られ、光電変換効率が著しく向上する。

【図面の簡単な説明】

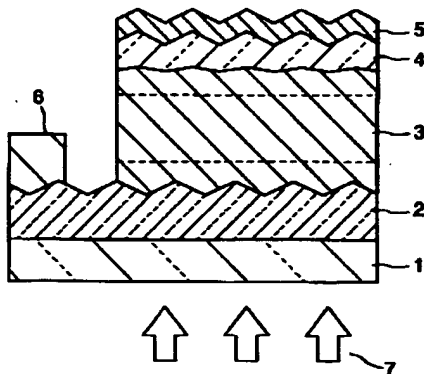
【図1】太陽電池の構造の一例を示す断面模式図。

【図2】本発明の第1の実施形態に係る透明導電膜を示す断面図。

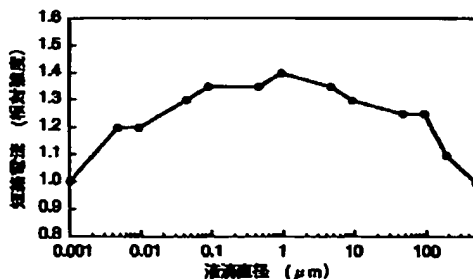
【図3】(a)は本発明の第1の実施形態に係る透明導電膜を光学顕微鏡により撮影した顕微鏡写真、(b)は従来の透明導電膜を光学顕微鏡により撮影した顕微鏡写真。

【図4】第1の実施形態に係る透明導電膜における液滴直径(透明導電性凸部の直径)と短絡電流との関係を示す特性線図。

【図1】



【図4】



【図5】短絡電流について本発明の第1実施例の透明導電膜を有する太陽電池と従来の透明導電膜を有する太陽電池とを比較して示す棒グラフ図。

【図6】本発明の第2の実施形態に係る透明導電膜を示す断面模式図。

【図7】(a)は本発明の第2の実施形態に係る透明導電膜を光学顕微鏡により撮影した顕微鏡写真、(b)は従来の透明導電膜を光学顕微鏡により撮影した顕微鏡写真。

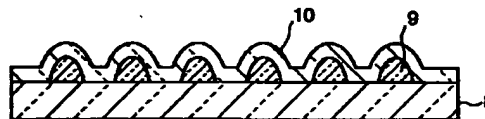
【図8】第2の実施形態に係る透明導電膜における液滴直径(透明導電性凸部の直径)と短絡電流との関係を示す特性線図。

【図9】短絡電流について本発明の第2実施例の透明導電膜を有する太陽電池と従来の透明導電膜を有する太陽電池とを比較して示す棒グラフ図。

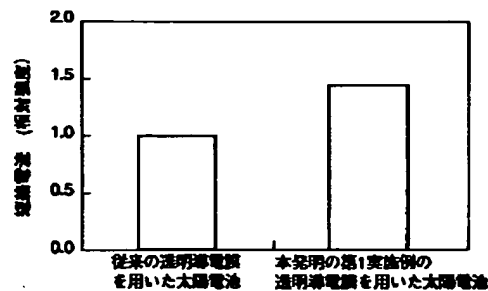
【符号の説明】

- 1, 8…基板、
- 2, 4…透明導電膜、
- 3…発電層(a-Si層)、
- 5…Al電極層、
- 6…Al電極、
- 9, 12…透明導電性凸部(ITO凸部)
- 10, 13…透明導電性被覆層(ITO被覆層)
- 11…透明導電層(ITO下地層)。

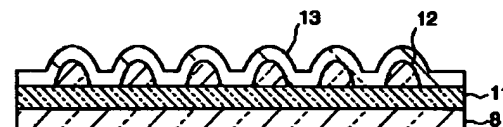
【図2】



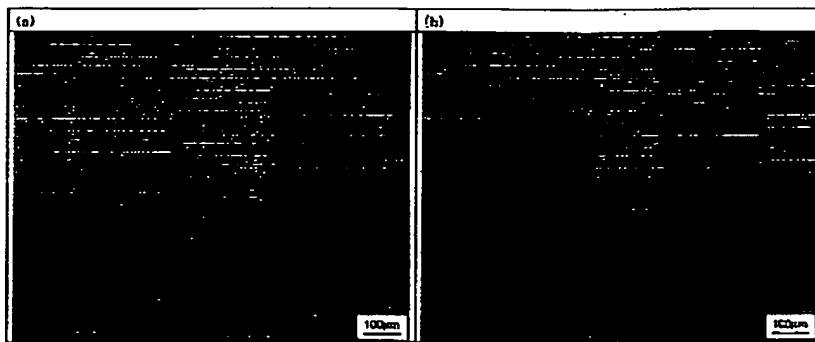
【図5】



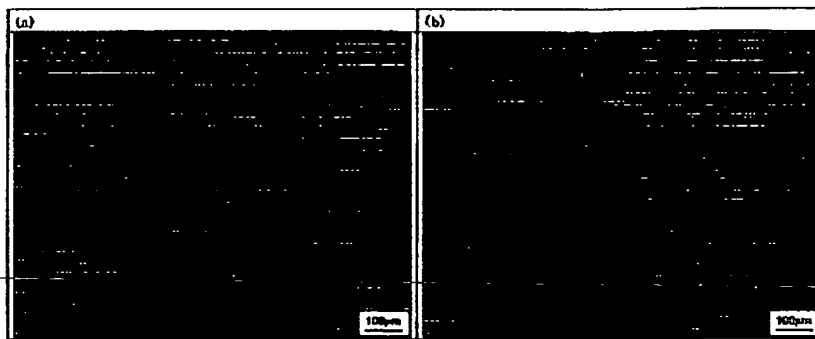
【図6】



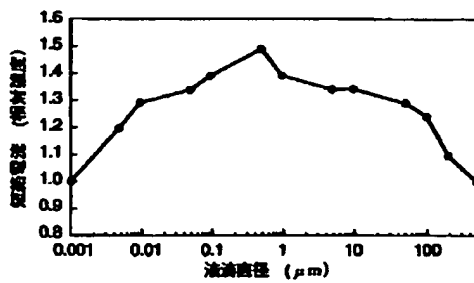
【図3】



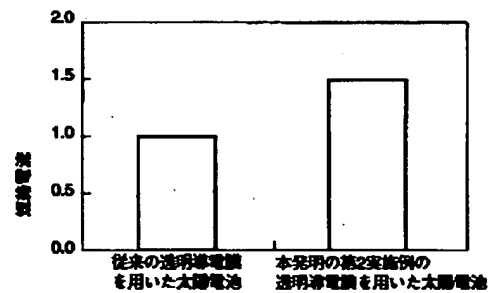
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 森田 章二
神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1
三菱重工株式会社基盤技術研究所内
(72)発明者 高野 暁己
長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三
菱重工株式会社長崎研究所内

Fターム(参考) 4K029 AA29 BA45 BA50 BC09 BD00
FA06 FA07
4M104 BB36 DD37 DD51 FF13 GG20
5F051 FA04 FA19
5G307 FA01 FB01 FC03 FC08

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The transparence electric-conduction film characterized by to provide the transparent conductive heights formed by making the drop of the alkoxide solution which is the transparence electric-conduction film which has irregularity in a front face, and contains indium oxide and a tin-oxide multiple oxide adhere on a substrate or a transparence conductive layer, heat-treating this adhesion drop, and carrying out adding-water processing, and the transparent conductive enveloping layer which consist of indium oxide and a tin-oxide multiple oxide by which laminating formation was carried out using physical vapor deposition so that these transparent conductive heights and said substrate, or said transparence conductive layer might be covered.

[Claim 2] false [of the magnitude in which said transparent conductive heights are inscribed in a circle with a diameter of 0.05-200 micrometers] -- the transparence electric conduction film according to claim 1 characterized by the hemispherical thing.

[Claim 3] The heat treatment temperature for forming said transparent conductive heights is transparence electric conduction film according to claim 1 characterized by being the range of 100-150 degrees C.

[Claim 4] The transparence conductive layer which adheres to said drop is transparence electric conduction film according to claim 1 characterized by carrying out laminating formation on a substrate using physical vapor deposition.

[Claim 5] The manufacture approach of the transparence electric-conduction film characterized by to provide the process which makes the drop of the alkoxide solution containing indium oxide and a tin-oxide multiple oxide adhere on a substrate or a transparence conductive layer in the manufacture approach of the transparence electric-conduction film which has irregularity in a front face, the process which stiffens by heat-treating said adhesion drop and carrying out adding-water processing, and form transparent conductive heights, and the process which carry out the laminating formation of the transparence conductive layer with physical vapor deposition on said transparent conductive heights.

[Claim 6] The manufacture approach of the transparence electric conduction film according to claim 5 which carries out the seal of approval of the supersonic wave to the metal alkoxide solution which sprays the alkoxide solution which contains indium oxide and a tin oxide multiple oxide using a spray nozzle on a substrate or a transparence conductive layer at the process which forms said transparent conductive heights, or contains indium oxide and a tin oxide multiple oxide, and is characterized by generating a fog-like drop and supplying this on a substrate or a transparence conductive layer.

[Claim 7] The manufacture approach of the transparence electric conduction film according to claim 5 characterized by heating an adhesion drop in a 100-150-degree C temperature region at the process which forms said transparent conductive heights.

[Claim 8] The transparence conductive layer which adheres to said drop is the manufacture approach of the transparence electric conduction film according to claim 5 characterized by carrying out laminating formation on a substrate using physical vapor deposition.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the transparence electric conduction film and its manufacture approach, especially relates to the transparence electric conduction film and its manufacture approach for solar batteries.

[0002]

[Description of the Prior Art] The transparence electric conduction film is used for the electrode of the solar battery which uses for example, the amorphous silicon (it is hereafter described as a-Si) film as a generation-of-electrical-energy layer. An example of the structure of an a-Si solar battery is shown in drawing 1. The transparence electric conduction film 2 with which a solar battery consists of tin oxide (it is described as the following SnO₂) as a surface transparent electrode on a glass substrate 1 and a glass substrate 1, The a-Si layer 3 by which the laminating was carried out to some of the tops, and the transparence electric conduction film 4 which consists of indium oxide and a tin oxide multiple oxide (it is hereafter described as ITO) by which the laminating was further carried out as a rear-face transparent electrode on it, Furthermore, it has the aluminum electrode layer 5 by which the laminating was carried out on it, and the aluminum electrode 6 independently formed as a current collection electrode on the transparence electric conduction film 2. ~~Incidence of the light 7 is carried out to the a-Si layer 3 through a substrate 1 and the transparence electric conduction film 2, and it produces photoelectromotive force here.~~ The transparence electric conduction film 2 is formed by well-known thermochemical vacuum deposition, the thickness is about 1 micrometer and the irregularity of 0.1 micrometers or less is formed in the front face. This irregularity contributes greatly, the increase, i.e., the improvement in generating efficiency, in photoelectromotive force. It says [the light which carried out incidence of this reason in the first place from the glass side becoming that it is hard to be reflected with the irregularity in the interface of the transparence electric conduction film 2 and the a-Si layer 3, and being incorporated effectively in the a-Si layer 3], Although the light reflected in the second by the transparence electric conduction film 4 and the aluminum electrode layer interface is returned to the transparence electric conduction film 2 and a-Si layer 3 interface, since the incident angle in that case becomes large, it is in the rate which total reflection is carried out and does not go outside increasing. Here, if irregularity is formed in a front face like [the transparence electric conduction film 4] the transparence electric conduction film 2, the rate that total reflection of the incident light is carried out, and it does not go outside will increase, and it will lead to the improvement in generating efficiency more.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The vacuum deposition method etc. is used for the approach of manufacturing the transparence electric conduction film 4 which has irregularity in the front face which consists of this ITO. However, although the transparence electric conduction film 4 of the structure of having irregularity on a front face can be manufactured in a vacuum deposition method, it is necessary to heat a base material at 350 degrees C or more. If the transparence electric conduction film 4 is formed on the a-Si layer 3 using heat treatment in this temperature region 350 degrees C or more, the a-Si layer 3 of a generation-of-electrical-energy layer will crystallize, or it will produce un-arranging [of generating efficiency falling sharply by diffusion of the doped impurity]. for this reason, the substrate temperature in about 150 degrees C or less to which neither crystallization of the a-Si layer 3 nor the doped diffusion of an impurity takes place -- a front face -- concavo-convex structure -- having -- in addition -- and high permeability is shown and the transparence electric conduction film which consists of ITO of low resistance, and its manufacture approach are searched for.

[0004] It is made in order that this invention may solve the above-mentioned technical problem, and it aims at offering the transparence electric conduction film which has irregularity in the front face which can adopt heat treatment in the degree region of low temperature from which heat deterioration of other layers is not caused, and its manufacture approach.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The transparence electric conduction film concerning this invention is transparence electric conduction film which has irregularity in a front face. The transparent conductive heights formed by making the drop of the alkoxide solution containing indium oxide and a tin oxide multiple oxide adhere on a substrate or a transparence conductive layer, heat-treating this adhesion drop, and carrying out adding-water processing, It is characterized by providing the transparent conductive enveloping layer which consists of indium oxide and a tin oxide multiple oxide by which laminating formation was carried out using physical vapor deposition so that these transparent conductive heights and said substrate, or said transparence conductive layer might be covered.

[0006] In this case, as for the above-mentioned transparent conductive heights, it is desirable to make the shape of a false semi-sphere of the magnitude inscribed in a circle with a diameter of 0.05-200 micrometers. As shown in drawing 4 and drawing 8, the short-circuit current I_{sc} made into the index of evaluation of the solar-battery engine performance in the range whose diameter of a drop used as transparent conductive heights is 0.05-200 micrometers is high, and it is because it is stabilized. Such transparent conductive heights serve as a configuration of the shape of a false semi-sphere as shown in drawing 2 and drawing 6 by heat-treating the thing to which the drop was made to adhere as shown in (a) of drawing 3, and (a) of drawing 7, and carrying out adding-water processing.

[0007] As for the heat treatment temperature for forming transparent conductive heights, it is desirable to consider as the range of 100-150 degrees C. Since a gelation (hardening) reaction would not be gone on or promoted when heat treatment temperature was less than 100 degrees C, the lower limit of heat treatment temperature was made into 100 degrees C. on the other hand, if heat treatment temperature exceeds 150 degrees C, an a-Si generation-of-electrical-energy layer will carry out heat deterioration (crystallization) -- it came out and the upper limit of heat treatment temperature was made into 150 degrees C. Without producing substantially the heat deterioration of an a-Si generation-of-electrical-energy layer, and diffusion of a doping impurity by heat treatment of such a degree region of low temperature, the sol solution which consists of a metal alkoxide gels (hardening), an adhesion drop comes to have desired reinforcement, and this serves as transparent conductive heights. If covering formation of the transparent conductive enveloping layer is furthermore carried out on transparent conductive heights, the front face will become irregularity and high generating efficiency will come to be acquired by carrying out total reflection of the incident light here.

[0008] In addition, as for the heating holding time of heat treatment, it is desirable to consider as for 5 - 30 minutes.

While a gelation (hardening) reaction becomes [the heating holding time] inadequate under for 5 minutes, it is because a gelation (hardening) reaction will not advance any more, but effectiveness will be saturated and it will become uneconomical, if the heating holding time exceeds for 30 minutes.

[0009] In addition, since the hygroscopic moisture and the metal alkoxide which are contained in atmospheric air react, adding-water processing does not usually have to carry out special processing using a humidifier etc.

[0010] In the manufacture approach of the transparence electric conduction film that the manufacture approach of the transparence electric conduction film concerning this invention has irregularity in a front face The process which makes the drop of the alkoxide solution containing indium oxide and a tin oxide multiple oxide adhere on a substrate or a transparence conductive layer, It is made to harden by heat-treating said adhesion drop and carrying out adding-water processing, and is characterized by providing the process which forms transparent conductive heights, and the process which carries out laminating formation of the transparence conductive layer with physical vapor deposition on said transparent conductive heights.

[0011] It is desirable to carry out the seal of approval of the supersonic wave to the alkoxide solution which sprays the alkoxide solution which contains indium oxide and a tin oxide multiple oxide using a spray nozzle on a substrate or a transparence conductive layer at the process which forms the above-mentioned transparent conductive heights, or contains indium oxide and a tin oxide multiple oxide, to generate a fog-like drop, and to supply this on a substrate or a transparence conductive layer.

[0012] In addition, laminating formation of the transparence conductive layer which adheres to a drop can be carried out on a substrate using physical vapor deposition (Physical vapor deposition: abbreviate to PVD below). PVD is an approach of making a raw material into a steam or sputtered particles by ejection (sputtering) heating or by carrying out ion irradiation in a vacuum, and making these depositing on a substrate. For example, a substrate is set to the processing interior of a room, the preliminary exhaust air of the processing interior of a room is carried out until it becomes the range of 2×10^{-6} - 2×10^{-5} Torr, and the substrate of the processing interior of a room is heated in a 30-150-degree C temperature region. And discharge gas like argon gas is introduced into the processing interior of a room, and pressure control is carried out so that the internal pressure of a processing room may serve as the range of 2×10^{-3} - 2×10^{-2} Torr. It is because the discharge in the processing interior of a room will become unstable if it separates from this pressure range.

{0013}

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of various desirable operations of this invention is explained, referring to an attached drawing.

[0014] (1st operation gestalt) The 1st operation gestalt of this invention is explained, referring to drawing 2 - drawing 5.

[0015] First, the alkoxide solution which contains indium oxide and a tin oxide multiple oxide from a spray nozzle towards the substrate 8 which consists of an alkali-free-glass plate is sprayed, and a drop is made to adhere to the front face of a substrate 8. Although there is dispersion in the particle size of the drop generated by this atomizing process, while adjusting the diameter of a liquid delivery of a nozzle so that it may become 0.05-200-micrometer particle size distribution, the discharge pressure of liquid is controlled. In addition, even if it uses an ultrasonic atomizing process, the same drop can be made to adhere on a substrate as a substitute of the approach of spraying from a spray nozzle. Adhesion actuation of the drop by the atomizing process was performed under room temperature atmospheric pressure.

[0016] Next, after carrying out heating maintenance of the substrate 8 for about 30 minutes at the temperature of about 120 degrees C, leave this to a room temperature, the hygroscopic moisture and the metal alkoxide in atmospheric air are made to react, and the drop which adhered on the substrate 8 is stiffened (gelation). The ITO heights 9 of a large number with the hemispherical structure which this shows to (a) of drawing 3 are formed on a substrate 8.

[0017] Next, the concrete approach which forms the ITO enveloping layer 10 on it is explained.

[0018] A sputtering system given in the application specification and drawing of Japanese Patent Application No. No. 233996 [11 to] is used for PVD membrane formation. The substrate 8 in which ITO9 with the above-mentioned hemispherical structure was formed is installed in the substrate electrode in a vacuum housing, and preliminary exhaust air is carried out at 2×10^{-6} or less Torrs. Moreover, a substrate 8 is heated at about 150 degrees C at a heater. And argon gas, or an argon and oxygen mixed gas is introduced from a gas inlet. At this time, a pressure is adjusted to abbreviation 5×10^{-3} Torr.

[0019] Next, it is impressed by the target electrode holder on which the ITO target which countered the substrate electrode in high-frequency power from the RF generator through the adjustment machine was pasted up. Discharge occurs, the sputtered particles which the generated argon ion collides with a target front face, and becomes from a film ingredient from a target front face jump out, it deposits on ITO9 with hemispherical structure, and a substrate 8, and the ITO enveloping layer 10 is formed. Thickness is 50nm - 1 micrometer, the resistivity of the ITO enveloping layer 10 obtained by doing in this way was 5×10^{-4} ohm-cm, total light transmission became 82% and it was checked that it is equivalent to the conventional transparence electric conduction film.

[0020] It became clear that the microphotography by the optical microscope of the transparence electric conduction film by this invention formed as mentioned (a) of drawing 3 above is shown, much ITO(s) with hemispherical structure were formed and the shape of tothing was shown. On the other hand, (b) of drawing 3 does not form ITO with hemispherical structure, but the microphotography by the optical microscope of the transparence electric conduction film which produced the ITO film by direct PVD is shown, a front face is smooth and the shape of tothing has not appeared.

[0021] Drawing 4 is the characteristic ray Fig. showing the relation of the drop diameter (diameter of the transparent conductive heights 9) and short-circuit current in the transparence electric conduction film which takes the diameter (micrometer) of an adhesion drop along an axis of abscissa, takes a short-circuit current I_{sc} (relative intensity) along an axis of ordinate, and is applied to the 1st operation gestalt. As shown in drawing, in the range whose diameter of a drop used as transparent conductive heights is 0.05-200 micrometers, the short-circuit current I_{sc} made into the index of evaluation of the solar-battery engine performance was high, and it became clear that it was stabilized.

[0022] Drawing 5 is a graph which shows the comparison of the short-circuit current of a solar battery equipped with the transparence electric conduction film by this invention, and the conventional transparence electric conduction film. The configuration of a solar battery is the solar battery formed by the manufacture approach by the 1st example of this invention which carried out as shown in drawing 1, and mentioned above the transparence electric conduction film 4 in drawing 1. When the short-circuit current of the solar battery using the transparence electric conduction film produced by the conventional technique as an example of a comparison was set to 1, the short-circuit current of the solar battery using the transparence electric conduction film by this invention was increasing sharply with 1.4, and it became clear that it had big photoelectric conversion efficiency. Moreover, if the magnitude with hemispherical structure of the ITO heights 9 serves as a diameter of less than 0.05 micrometers, and a configuration inscribed in the circle exceeding 200 micrometers, the effectiveness of this improvement in a short-circuit current will not appear.

[0023] (2nd operation gestalt) The 2nd operation gestalt of this invention is explained, referring to drawing 6 - drawing 9 next.

[0024] First, the concrete producing method which produces the ITO film 11 on a substrate 8 is as follows.

[0025] The sputtering system same as PVD as the above-mentioned 1st operation gestalt was used. The substrate 8 which consists of alkali free glass etc. is installed in the substrate electrode in a vacuum housing, and preliminary exhaust air is carried out less than $[2 \times 10^{-6} \text{ Torr}]$. Moreover, at a heater, a substrate 8 is heated at 150 degrees C. And argon gas, or an argon and oxygen mixed gas is introduced from a gas inlet. At this time, a pressure is adjusted to $5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$. Next, if impressed by the target electrode holder on which the ITO target which countered the substrate electrode in high-frequency power from the RF generator through the adjustment machine was pasted up, the sputtered particles which the argon ion which discharge generated and generated collides with a target front face, and becomes from a film ingredient from a target front face will jump out, it will deposit on a substrate 8, and the ITO film 11 will form. Thickness is 50nm - 1 micrometer.

[0026] Next, the concrete producing method with hemispherical structure of ITO12 is as follows.

[0027] The alkoxide solution containing indium oxide and a tin oxide multiple oxide etc. is made into a drop with the spray method using a nozzle, and is made to adhere on the ITO film 11. Next, it heat-treats at 120 degrees C for 30 minutes, and ITO12 with hemispherical structure is formed. Moreover, as an evolution method of a drop, even if it uses ultrasonic spraying etc., ITO of an equivalent configuration can be formed here.

[0028] Next, the concrete producing method which produces the ITO film 13 on it is as follows.

[0029] having produced the ITO film 11 as PVD -- the same -- a spatter is used. The substrate 8 in which ITO12 which has hemispherical structure on the above-mentioned ITO film 11 was formed is installed in the substrate electrode in a vacuum housing, and the ITO film 13 is formed on ITO12 with hemispherical structure, and the ITO film 11 by the spatter. Thickness is 50nm - 1 micrometer, and the resistivity of ITO obtained by carrying out in this way is equivalent to $4 \times 10^{-4} \text{ ohm-cm}$, 81% of total light transmission, and the thing currently made conventionally.

[0030] It turns out that the microphotography by the optical microscope of the transparence electric conduction film by this invention formed as mentioned (a) of drawing 7 above is shown, much ITO(s) with hemispherical structure are formed and the shape of tothing is shown. On the other hand, (b) of drawing 7 does not form ITO with hemispherical structure, but the micro bell photograph by the optical microscope of the transparence electric conduction film which produced the ITO film by direct PVD is shown, a front face is smooth and the shape of tothing has not appeared.

[0031] Drawing 8 is the characteristic ray Fig. showing the relation of the drop diameter (diameter of the transparent conductive heights 9) and short-circuit current in the transparence electric conduction film which takes the diameter (micrometer) of an adhesion drop along an axis of abscissa, takes a short-circuit current I_{sc} (relative intensity) along an axis of ordinate, and is applied to the 2nd operation gestalt. As shown in drawing, in the range whose diameter of a drop used as transparent conductive heights is 0.05-200 micrometers, the short-circuit current I_{sc} made into the index of evaluation of the solar-battery engine performance was high, and it became clear that it was stabilized.

[0032] Drawing 9 is a graph which shows the comparison of the short-circuit current of a solar battery equipped with the transparence electric conduction film by this invention, and the conventional transparence electric conduction film. The configuration of a solar battery is the solar battery formed by the manufacture approach by the 1st example of this invention which carried out as shown in drawing 1, and mentioned above the transparence electric conduction film 4 in drawing 1. If the short-circuit current of the solar battery using the transparence electric conduction film produced by the technique of not forming ITO which considers as the example of a comparison and has hemispherical structure is set to 1, the short-circuit current of the solar battery using the transparence electric conduction film by this invention is increasing sharply with 1.5, and has big photoelectric conversion efficiency. Moreover, if the magnitude with hemispherical structure of ITO serves as a diameter of less than 0.5 micrometers, and a configuration inscribed in the circle exceeding 200 micrometers, the effectiveness of this improvement in a short-circuit current will not appear.

[0033]

[Effect of the Invention] The transparence electric conduction film of this invention can form concavo-convex structure on a substrate, is high permeability, and is low resistance in degree region of low temperature about 150 degrees C or less. According to the solar battery using the transparence electric conduction film of this invention, a big short-circuit current is acquired and photoelectric conversion efficiency improves remarkably.